第 42 卷 第 1 期
2025 年 2 月

应 用 力 学 学 报
Chinese Journal of Applied Mechanics

Vol. 42 No. 1
Feb. 2025

DOI:10.11776/j. issn. 1000-4939. 2025. 01. 010

二维富勒烯分子网络结构稳定性及电子特性

钱昀达,马欣雨,张国强,岳圣瀛

(西安交通大学航天航空学院,复杂服役环境重大装备结构强度与寿命全国重点实验室,710049 西安)

摘 要:通过密度泛函理论计算,研究了不同大小的富勒烯分子(C_{20}、C_{24}、C_{36}、C_{60}、C_{72})构建的二维网络结构(准六方相和准四方相)的电子结构特性和力学性质。通过结合能计算,证实了未知二维富勒烯分子网络结构的合理性;通过分析电子局域化函数和差分电荷密度,阐明了二维富勒烯分子网络形成过程中共价键的强弱和电荷转移;通过计算不同网络的电子态密度、能带结构和电子轨道波函数,表明其具有金属态、半金属拓扑态、窄带隙半导体态和宽带隙半导体态等不同的电子结构特性。这些发现揭示了不同尺寸富勒烯分子网络具有丰富的物理化学特性。通过单轴拉伸测试计算发现,二维富勒烯分子网络拥有同二维材料脆性断裂的特征,随着应变的增加,能带的带隙逐渐减小。

关键词:富勒烯分子;二维分子网络;电子性质;结构稳定性;力学性能

中图分类号:O641 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-4939(2025)01-0099-10

Structural stability and electronic properties of two-dimensional fullerene molecular network structures

QIAN Yunda, MA Xinyu, ZHANG Guoqiang, YUE Shengying

(State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structure,
School of Aerospace Engineeing, Xi'an Jiaotong University, 710049 Xi'an, China)

Abstract: Density functional theory was calculationed to investigate the electronic structure properties and mechanical characteristics of two-dimensional network structures constructed from different-sized fullerene molecules (C_{20}, C_{24}, C_{36}, C_{60}, C_{72}). Two symmetrical structures, the quasi-hexagonal and quasi-tetragonal phases, were explored. By calculating binding energies, we validated the rationality of these unknown two-dimensional fullerene molecular network structures. Through the analysis of electron localization functions and charge density differences, we clarified the strengths and weaknesses of covalent bonds and charge transfer during the formation of two-dimensional fullerene molecular networks. Furthermore, we computed the electronic density of states, band structures, and electron orbital wave functions of various networks, which revealed that two-dimensional network structures possess the diverse electronic structure characteristics, such as encompassing metallic states, semi-metallic topological states, narrow-bandgap semiconductor

收稿日期:2023-04-28
基金项目:国家青年人才基金资助项目(No. GYKP022);陕西省科技基金资助项目(No. 2023JC-XJ-02);西安交通大学青年拔尖人才计划 A 类资助项目(No. LX6J024)
通信作者:岳圣瀛,教授。E-mail:syyue@xjtu.edu.cn
引用格式:钱昀达,马欣雨,张国强,等. 二维富勒烯分子网络结构稳定性及电子特性[J]. 应用力学学报,2025,42(1):99-108.
QIAN Yunda, MA Xinyu, ZHANG Guoqiang, et al. Structural stability and electronic properties of two-dimensional fullerene molecular network structures[J]. Chinese journal of applied mechanics, 2025, 42(1):99-108.

states, and wide-bandgap semiconductor states. These findings unveil the rich physical and chemical properties of two-dimensional fullerene molecular networks of varying sizes. In addition, two-dimensional fullerene molecular networks exhibit characteristics of brittle fracture similar to those found in two-dimensional materials under uniaxial tension. Furthermore, the bandgap gradually diminishes with the increase of strain.

Key words: fullerene molecule; two-dimensional molecular network; electronic property; structural stability; mechanical property

碳原子以不同的 sp^n($n=1,2,3$)杂化状态可与其他碳原子或非金属元素键合,这种独特的能力使碳材料具有丰富的构型[1],如富勒烯、碳纳米管、石墨烯、金刚石等[2-4],这些碳基材料通过不同的键合形式,可以展现出金属、半导体、绝缘体等丰富的特性。相较于其他单体为单个原子的材料,以大分子为单体的二维材料可以在单原子单体二维材料的基础上增加更多的性质[5-6]。在这些材料中,对于富勒烯的研究最为深入。标准的富勒烯结构是 C_n,其中 n 是偶数,表示富勒烯中碳原子的数量[7]。富勒烯由 12 个五边形和可变数量的六边形组成[8],其中六边形数为 m,总共含有 $20+2m$ 个碳原子。作为零维碳基材料,富勒烯具有显著的三维结构、高比表面积、良好的导电性和高化学稳定性[9]。富勒烯可以参与多种化学反应,包括还原、氧化、氢化、卤化、自由基反应、亲核反应等[10]。由于这种碳基大分子独特的物理和化学性质,使得富勒烯及其功能化衍生物在光伏、催化、吸附和分离、气体吸附/储存和制药等领域具有重要的潜在应用价值[11-12]。

富勒烯分子的理化性质主要决定于其几何形状和拓扑结构。例如,根据五边形邻接惩罚规则(pentagon adjacency penalty rule, PAPR)[13],单胞 C_{60} 被认为是最小的稳定富勒烯[14]。C_{60} 的笼形结构具有巨大的表面积、丰富的微孔隙和高效的电子传递特性,显示出高量子效率的光催化反应[15-16]。在光催化反应中,C_{60} 具有窄能隙和独特的三维结构,能够通过不同的机制提高光催化效率[17],如其可以作为电子受体促进载流子快速分离[18],成为能量传递中介[19],以及作为高光敏性的电子供体[20]。这些性质可使催化剂上的电荷快速分离,并产生相对缓慢的电子和空穴复合[21]。此外,C_{60} 本身是潜在的储氢材料[22],利用富勒烯进行光催化水分解,可为氢气的生产及储存提供一个方便的可行途径。除 C_{60} 之外,其他尺寸富勒烯分子通常被称为非经典富勒烯[23-24],也采用五边形邻接惩罚规则来确定其稳定性[25]。在非经典富勒烯分子中,C_{36} 是最早通过实验成功制备的富勒烯分子之一[26],其独特的结构使其表现出强化学活性、窄能隙、高强度和超导性[27]。再比如,尺寸较大的非经典富勒烯 C_{72} 具有较好的延展性,同时作为直接带隙半导体,具有低能隙、低密度等特性,可应用于储能、电子、光学和光伏等领域[28]。以上研究大多集中于富勒烯分子及其块体材料,然而对基于不同尺寸富勒烯分子的二维网络结构的理化性质的研究鲜有报道。

最近,研究人员成功合成了一种单晶二维碳材料,其具有约 1.6 电子伏特(eV)的半导体带隙。该材料的制备采用了有机阳离子切割策略,通过将大体积单晶剥离为单层 C_{60} 聚合态来实现。这些 C_{60} 二维晶体采用层间键合剥离策略,呈现出较大的尺寸。在这些结构中,C_{60} 聚合物以共价键方式形成了平面内的 C_{60} 团簇笼。这一聚集机制导致了 2 种稳定的 C_{60} 聚合态晶体的形成,分别为准六方相(quasi-hexagonal phase, qHP)和准四方相(quasi-tetragonal phase, qTP)[29-30]。通过理论模拟也证明了这些二维富勒烯网络结构的稳定性与光催化性[31-34]。

受上述研究工作的启发,非经典富勒烯也可形成二维分子网络结构,并展现出对应的理化特性。因此,本研究拟采用密度泛函理论计算方法,研究 C_{20}、C_{24}、C_{36}、C_{60}、C_{72} 富勒烯分子的二维网络结构,涉及 2 种网格对称性结构:准六方相和准四方相。并对它们的网络结合能、电子结构、成键特性等进行模拟计算。通过与实验得到的 C_{60} 网络结构进行对比,验证二维富勒烯分子网络结构的稳定性;并通过分析其电子结构特性,为二维富勒烯分子网络结构的进一步研究及应用做出理论铺垫。

1　计算方法

本研究采用第一性原理计算方法,基于密度泛函理论(density function theory,DFT)的框架,运用维也纳第一性原理模拟软件包(Vienna ab initio simulation package,VASP)[35]。在电子结构计算中,采用了投影缀加平面波(projector augmented wave,PAW)方法,该方法允许高效且准确地处理电子与原子核之间的相互作用。电子的交换相关势函数采用了广义梯度近似(generalized gradient approximation,GGA)中的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)形式[36-37],以模拟电子间的交互作用。

为了确保计算的准确性和收敛性,设置了平面波函数的截断能为 500 eV,保证了对电子波函数的适当展开。在几何结构弛豫阶段,将力的收敛精度控制在 0.000 1 eV/Å,以保证结构的稳定性和最低能量状态的准确描述。对于电子自洽计算,将本征能量的收敛精度设定为 1×10^{-8} eV,确保电子结构的高精度计算。为避免层间交互,引入了 30 Å 的真空层厚度。此外,采样布里渊区(Brillouin zone,BZ)选择 Monkhorst-Pack 网格,采用 5 × 5 × 1 的采样网格。为探索二维富勒烯分子结构的热稳定性,设置了初始温度和结束温度均为室温 300 K 的从头算分子动力学(ab initio molecular dynamics,AIMD)模拟,时间步设置为 1 fs,电子自洽计算收敛精度设置为 1×10^{-4} eV,计算了 4 000 fs 内能量随时间的变化。

值得注意的是,在结构优化的过程中,允许 x、y 方向边界自由变化,使得优化后的模型沿 2 个方向的应力均为 0。然而,在进行单轴拉伸试验中,依次增加沿 x 方向的微小位移,以产生沿拉伸方向的应变,此时垂直于拉伸方向的边界允许自由变化,以模拟其泊松效应。

2　结果分析与讨论

2.1　结构弛豫优化

在本研究中,不同尺寸富勒烯分子成键距离预设值为 1.54 Å[38],单胞中含有一个富勒烯分子,考虑了 2 种对称性网络结构:准六方相[Pc(No.7)]、准四方相[P2/m(No.10)][39]。通过将单胞沿面内基矢方向周期扩展,并适当旋转单胞,改变单胞尺寸,保证富勒烯分子在基矢方向上成键,从而形成网络结构。然后,利用密度泛函理论对建模结构进行弛豫优化,所得二维网络结构如图 1 所示。

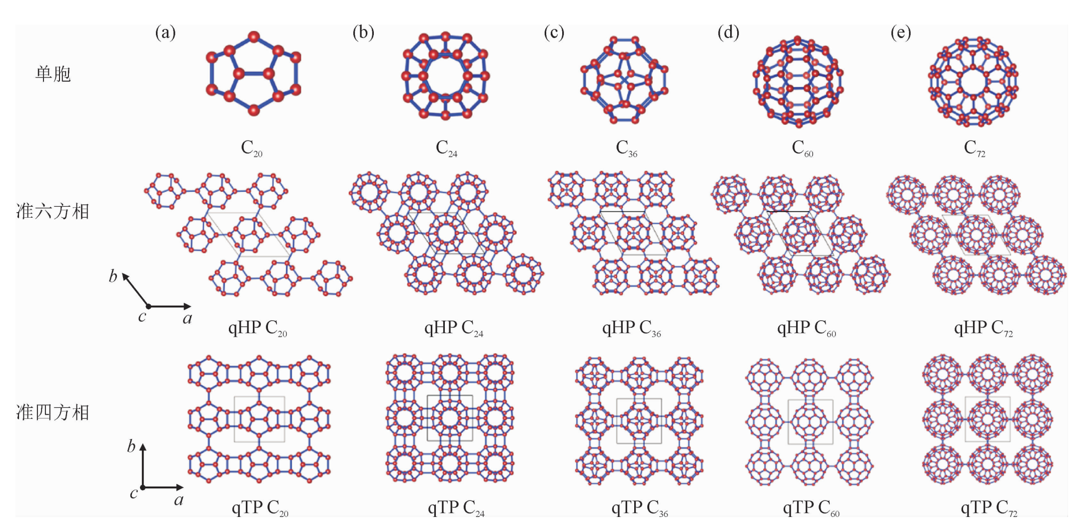


图 1　不同二维富勒烯分子网络结构示意图

Fig. 1　Schematic diagram of different two-dimensional fullerene molecular network structures

由图 1 可知,不同二维富勒烯分子网络结构具有不同的网络共价键数目,并且这些共价键的形式(键长)也不相同,进而会影响其二维网络的稳定性。从图 1 中可以发现,在准六方相中,qHP C_{24} 单胞与周围 6 个单胞形成的共价键最多,故 qHP C_{24} 网络稳定性最强。qHP C_{36} 与 qHP C_{60} 具有相同数目的分子间网络连接共价键,但 qHP C_{60} 键长为 1.60 Å,大于碳碳单键的长度(1.54 Å),故其网络稳定性较低,而 qHP C_{36} 沿基矢 a 方向的键长为 1.69 Å,其他方向键长为 1.51 Å,故其稳定性得到保证。qHP C_{20}

与 qHP C_{72}网络中均形成 4 个共价键,其中 qHP C_{20}沿基矢 a 方向键长为 1.57 Å,其他方向键长为 1.68 Å,qHP C_{72}各方向成键键长均为 1.62 Å,故 qHP C_{20}网络稳定性较 qHP C_{72}强,但比 qHP C_{36}弱,qHP C_{60}与 qHP C_{72}网络稳定性相差不大。

因此,准六方相中网络稳定性从强到弱排序为:C_{24}、C_{36}、C_{20}、C_{72}、C_{60}。在准四方相中,由于准四方相只与 4 个相邻单胞形成共价键,因此 C_{36}、C_{60}、C_{72}准四方相成键数目较准六方相减少,稳定性相应较差。而 C_{20}、C_{24}准四方相成键数目较准六方相成键数目增加,因此其稳定性也有所增强。在 5 种准四方相中,与准六方相分析相同,同时考虑成键数目与键长关系,可以得到网络稳定性从强到弱排序为:C_{24}、C_{36}、C_{20}、C_{72}、C_{60}。

为了验证上述分析,通过式(1)计算二维富勒烯分子网络结合能,网络结合能是指从单分子自由态形成网络时所释放的能量。

$$E = \frac{E_{total} - 4 \times E_{single}}{4} \quad (1)$$

其中:E 为二维富勒烯分子网络结合能;E_{total}为 2 × 2 ×1 超胞结构的总能量;E_{single}为自由态的单分子富勒烯能量。不同二维富勒烯分子网络结合能见表 1。

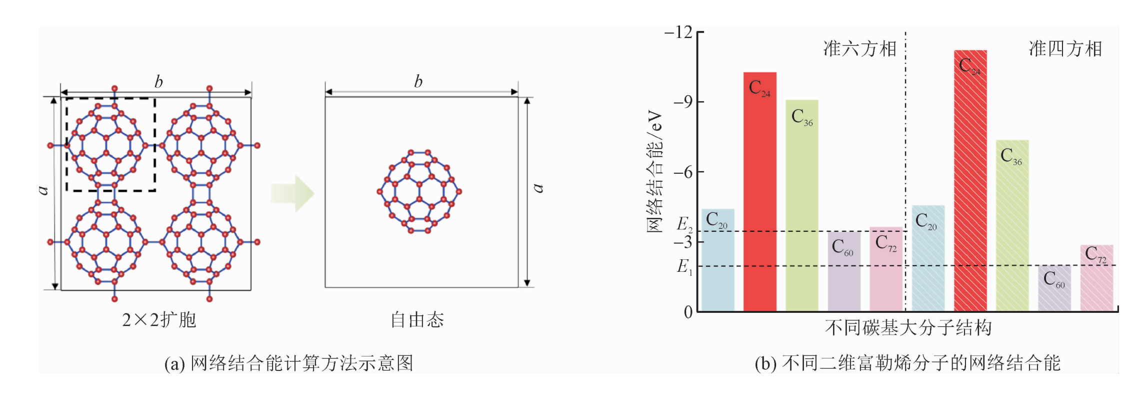
不同二维富勒烯分子的网络结合能计算流程和结果见图 2。由图 2(a)可知,首先取 2 ×2 ×1 的超胞结构并计算超胞总能量 E_{total},其次,在与其尺寸相同的超胞中放置一个孤立富勒烯分子,计算自由态的单分子富勒烯能量为 E_{single},然后利用式(1)计算二维富勒烯分子网络结合能 E,式(1)中数字 4 表示超胞中形成二维网络结构的富勒烯分子数量。

表 1 不同二维富勒烯分子的网络结合能(单位:eV)

Tab. 1 The network binding energy of different two-dimensional fullerene molecules (unit:eV)

网络结构	C_{20}	C_{24}	C_{36}	C_{60}	C_{72}
准六方相	-4.38	-10.24	-9.05	-3.41	-3.61
准四方相	-4.52	-11.19	-7.34	-1.98	-2.85

对于稳定的成键网络结构,网络结合能 E 是负值,即 E 越小代表结构越稳定。如图 2(b)所示,通过对比可以发现 C_{36}、C_{60}、C_{72}形成的准六方相网络结合能小于其准四方相网络结合能,而 C_{20}、C_{24}准四方相网络结合能则大于其准六方相的网络结合能。在准六方相与准四方相中,网络结合能 E 从小到大的顺序相同,均为 $C_{24} < C_{36} < C_{20} < C_{72} < C_{60}$,这与上述通过结构分析得到的结果一致。将图 2(b)中的非经典二维富勒烯分子网络结合能与 C_{60}网络结合能对比,可以进一步说明非经典二维富勒烯分子网络结构的稳定性。首先,标定 qTP C_{60}与 qHP C_{60}分子网络结合能分别为 E_1、E_2,通过对比可知,其他准四方相结构网络结合能均小于 E_1,而其他准六方相结构网络结合能均小于 E_2,由于二维 C_{60}富勒烯分子网络结构的稳定性已经被实验和理论工作所证实[29],所以可以推断出其他二维富勒烯分子网络结构的稳定性。



(a) 网络结合能计算方法示意图

(b) 不同二维富勒烯分子的网络结合能

图 2 不同二维富勒烯分子的网络结合能计算流程和结果

Fig. 2 Calculation process and results of network binding energy of different two-dimensional fullerene molecules

为进一步探索二维富勒烯分子网络结构的热稳定性,选取上述结果中稳定性较差的结构作为示例,即 qHP C_{60},并进行了 AIMD 模拟,结果如图 3 所示。从图 3(a)中看出,能量约为 −2 121 eV,同时其温度约为 300 K。进一步提取 4 000 fs 时刻的计算模型结果,如图 3(b)所示,可以看到其结构依然完整,这说明在更高温度下,即便是稳定性较差的结构也依然能保持热稳定性和完整性。

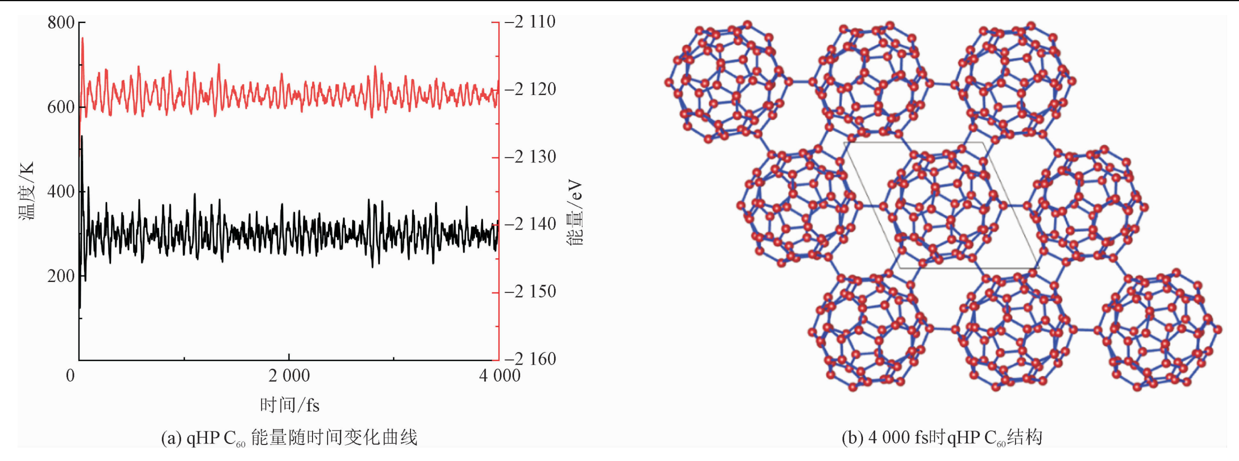


图 3　qHP C_{60}结构从头算分子动力学模拟结果

Fig. 3　The results of qHP C_{60} using AIMD

2.2　成键信息

为了进一步探索富勒烯分子形成二维网络的成键过程,计算了不同尺寸富勒烯分子的电子局域化函数(electron localization function,ELF)。电子局域化函数常用于分析电子的空间分布,描述电子在空间中的定位概率,范围从 0(完全离域)到 1(完全局域化),其值 0、0.5 和 1 分别对应于真空、均匀电子气和完全局域化状态[40]。对于共价键系统,ELF 的函数分布值越接近 0.5,共价键越趋于稳定。因此,采用 ELF 描述二维富勒烯分子网络中的 C-C 成键的共价特性。

图 4 中展示了与图 1 对应的不同二维富勒烯分子网络的 ELF 分布,按照图中的颜色标度,绿色区域(函数值在 0.5 附近)代表较为稳定的共价键。由图可知,富勒烯分子间的 C-C 网络成键具有高度局域化的电子分布,这表明形成了较为稳定的共价键。通过对比准六方相二维富勒烯分子网络成键,qHP C_{24}分子周围形成的共价键电子局域化区域最多(成网络共价键数目最多),最为稳定。qHP C_{36}与 qHP C_{60} 共价键电子局域化区域结构相似,但 qHP C_{60}中共价键电子局域化程度更高,相比之下 qHP C_{36}具有更好的结构稳定性。准四方相二维分子网络成键情况与准六方相类似。

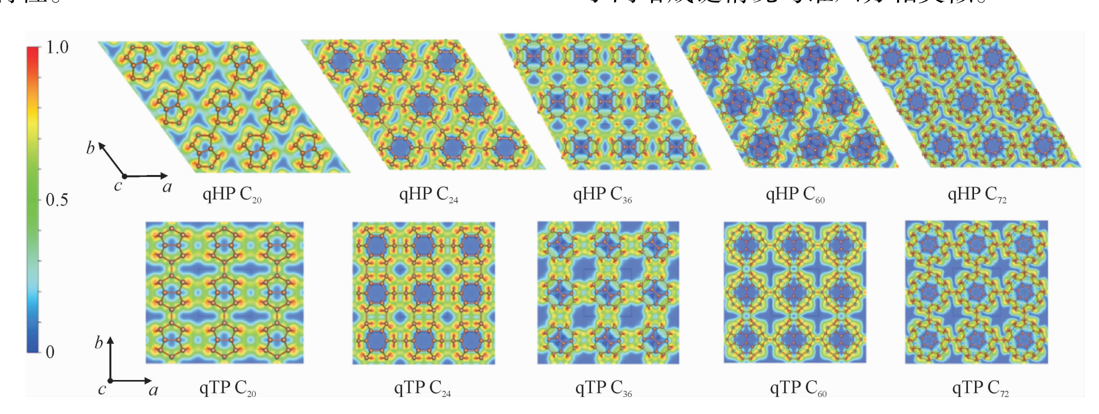


图 4　不同二维富勒烯分子网络结构电子局域化函数

Fig. 4　Electron localization function of different two-dimensional fullerene molecular network structures

通过对比相同尺寸富勒烯分子的准四方相与准六方相可知,C_{20}与 C_{24}的准四方相形成网络共价键的 ELF 函数分布所呈现的电子均匀性均强于准六方相,故其准四方相的分子网络成键相对更加稳定。反之亦然,C_{36}、C_{60}、C_{72}的准六方相相对更加稳定。

为进一步分析不同二维富勒烯分子网络成键中的电荷转移过程[41],计算了富勒烯分子形成二维网络过程的空间差分电荷密度(charge difference density,CDD)。计算公式为

$$\Delta\rho = \rho_{total} - \rho_1 - \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 \tag{2}$$

其中:$\Delta\rho$ 为空间差分电荷密度;ρ_{total} 为 2 × 2 × 1 超胞电荷密;ρ_1、ρ_2、ρ_3、ρ_4 分别为同样大小模拟胞元中只保留相对应的单一分子的电荷密度。

图 5 展示了与图 1 中对应的网络结构的差分电

荷密度图，绿色区域表示空间电荷密度减少，黄色区域表示空间电荷密度增加，空间中电荷从绿色区域向黄色区域转移。

从图 5 中可以看出，富勒烯分子之间存在的黄色区域，表示在成键过程中电荷向成键区域转移，形成了相对稳定的网络共价键。成键原子从与其他原子成 3 键变到与近邻原子成 4 键，构成 sp^3 四面体局域结构，稳定的 sp^3 成键是二维富勒烯分子网络形成的基础，也为二维富勒烯分子网络结构未来在实验合成及应用方面提供了潜在的可能性。图 5 中的差分电荷密度还反映出成网络共价键电荷由轴“外”向轴“内”转移，表示电子聚集在C-C键中心周围。

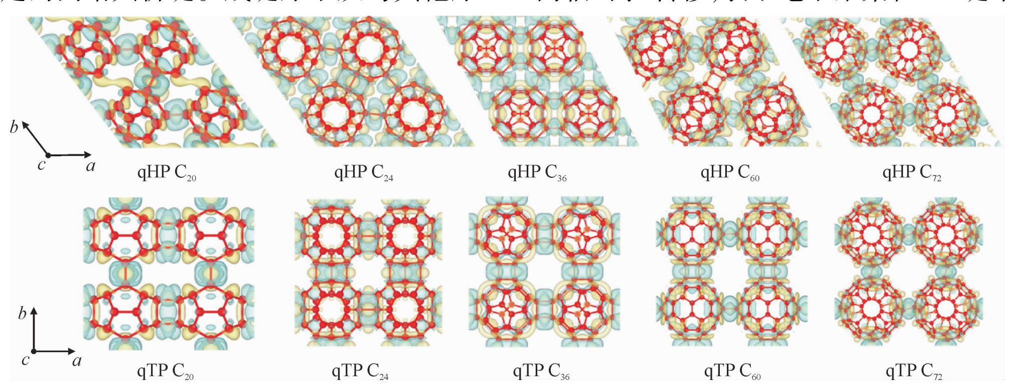


图 5　不同二维富勒烯分子网络结构差分电荷密度

Fig. 5　Charge difference density of different two-dimensional fullerene molecular network structures

2.3　电子特性

利用密度泛函理论研究二维富勒烯分子网络的电子结构特性，包括电子态密度分布(density of states，DOS)、电子能带结构以及电子轨道波函数。

图 6 为不同富勒烯分子网络结构的电子态密度。从图中可以看出 qHP C_{20}、qTP C_{20} 呈金属态，qHP C_{72} 为窄带隙半导体，qHP C_{36} 拥有半金属电子结构，qTP C_{72}、qTP C_{60}、qHP C_{60}、qTP C_{36}、qTP C_{24}、qHP C_{24} 属于宽带隙半导体。

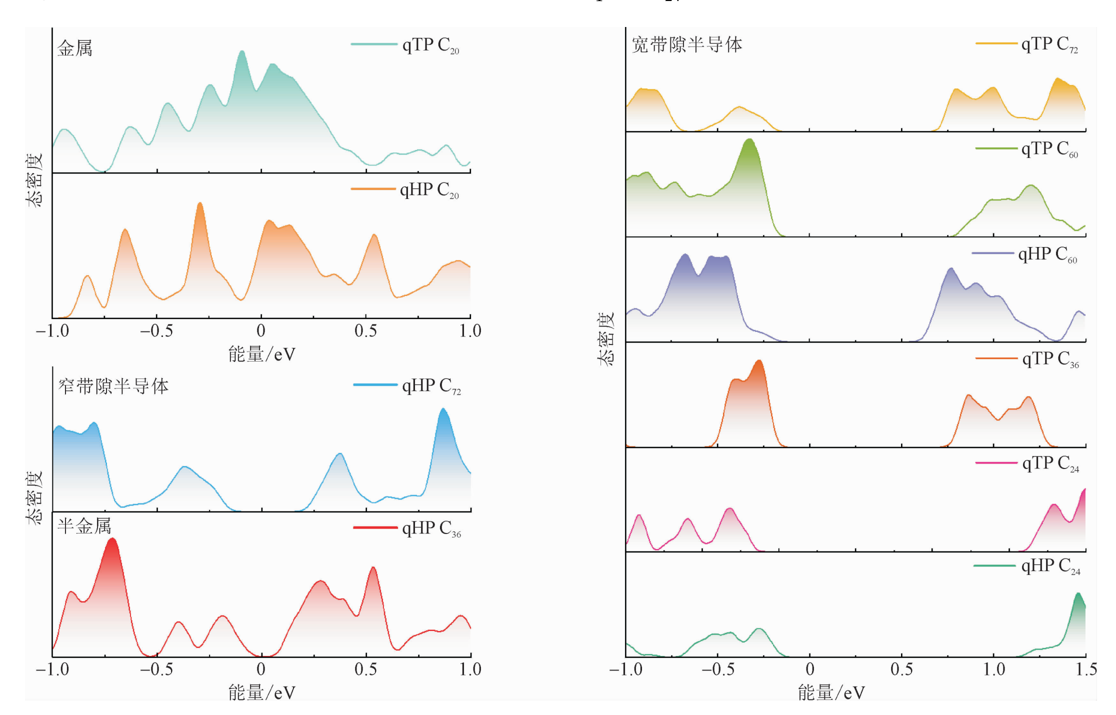


图 6　不同二维富勒烯分子网络结构态密度

Fig. 6　Density of states with different two-dimensional fullerene molecular network structures

图 7 展示了 3 种典型二维富勒烯分子材料 qHP C_{20}、qHP C_{36}、qHP C_{24} 的电子能带结构，由图 7(a)可知 qHP C_{20} 带隙为 0，表现出金属性。由图 7(b)可知，qHP C_{36} 具有狄拉克锥的典型半金属特征

(BZ 高对称路径:H-Y)。图 7(c)中 qHP C_{24}的间接带隙为 1.38 eV,显示出半导体特征。丰富的电子结构特性为二维富勒烯分子网络的潜在应用提供了物理特性基础。金属态二维富勒烯分子材料为非金属元素形成"金属性"材料的凝聚态提供了研究平台[42]。半金属特征的二维富勒烯分子材料的拓扑电子特性在凝聚态物理基础物性研究、未来电子器件领域有着潜在的应用[43-44]。半导体二维富勒烯分子材料其带隙跨度较大,宽带隙半导体在蓝、紫光和紫外光电子器件,高频、高温、高功率电子器件及场发射器件方面应用广泛[45]。窄带隙半导体则在光催化材料、微电子器件等领域有着重要的应用[46]。

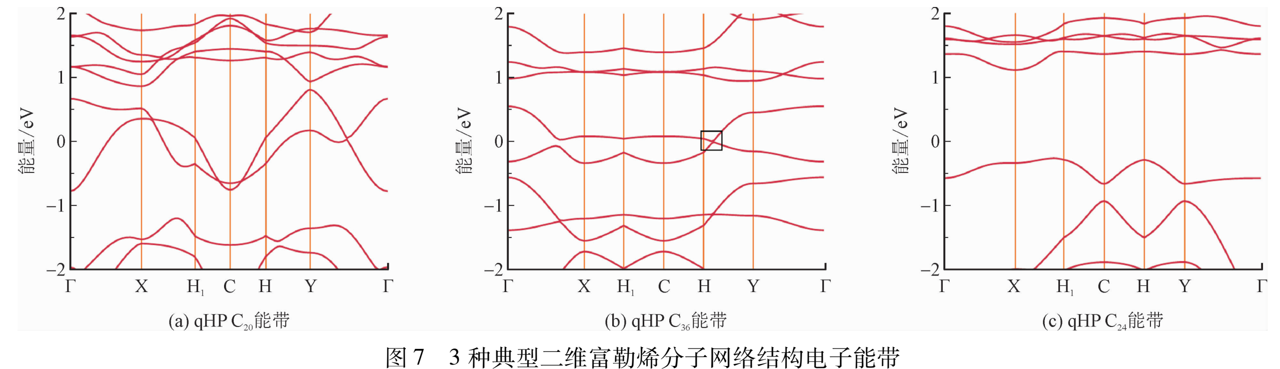


图 7　3 种典型二维富勒烯分子网络结构电子能带

Fig. 7　Energy band of three typical two-dimensional fullerene molecular network structures

为什么二维富勒烯分子网络具有多种物理性质,为回答这一问题,进一步分析不同富勒烯分子形成二维网络过程中的差异,计算了与图 7 中对应的 3 种典型二维富勒烯分子网络结构的分子轨道,如图 8(b)所示,其中 HOMO 和 LUMO 是分子或材料中最高已占据分子前线轨道和最低未占据分子前线轨道[47]。红色、蓝色分别代表电子轨道的正负。图 8(b)中展示了不同尺寸富勒烯分子成键轨道及反键轨道的特点。从分子结构角度直观来看,不同尺寸的富勒烯分子的 s 轨道和 p 轨道的杂化形式有所不同,半径越小的富勒烯分子中原子间所成的共价键越呈现非共面性,所形成的杂化轨道更类似 sp^3 杂化,随着半径的递增富勒烯分子中原子间的共价键的共面性增强,因此所成的杂化轨道更偏向 sp^2 杂化轨道,如图 8(a)所示。所有不同二维富勒烯分子网络的物理性质都源自于电子轨道的空间分布。3 种典型材料的分子轨道研究为二维富勒烯分子网络的应用拓展奠定了基础。

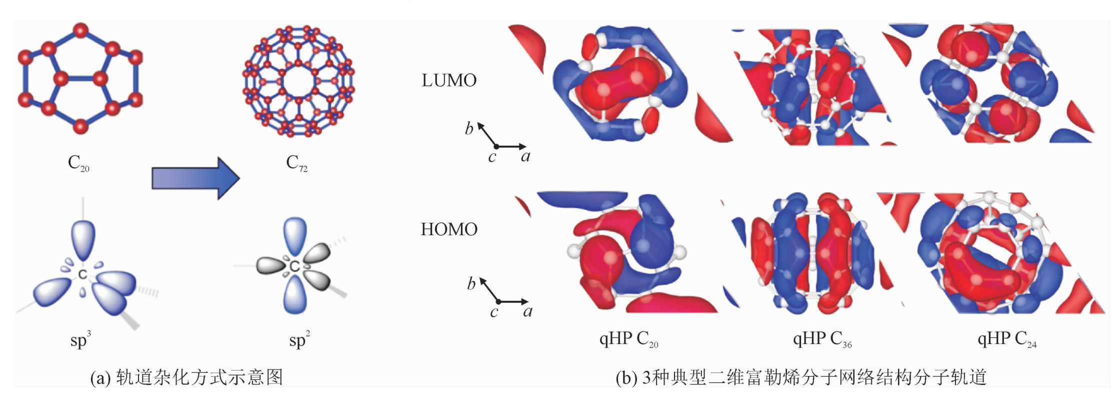


图 8　二维富勒烯分子网络结构分子轨道

Fig. 8　Molecular orbitals of two-dimensional fullerene molecular network structures

2.4　力学特性

为了探究二维富勒烯分子网络结构的力学性能,对其进行了沿水平方向的单轴拉伸测试,由于单斜晶胞不易加载,因此仅考虑了立方晶胞二维富勒烯分子网络结构的力学性能,结果如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,本研究计算的 qHP C_{60}拉伸强度为 9 $N \cdot m^{-1}$,这与 ZHAO 等[48]所得的结果基本一致,这验证了本研究 DFT 结果计算的准确性。此外,二维富勒烯分子网络结构展现出明显的脆性断裂模式,这符合其他二维材料脆性断裂模式[49]。对比不同结构的二维富勒烯分子网络,可以看到 qTP C_{24}具有最大的断裂强度,相反,qTP C_{60}、qTP C_{72}、qHP C_{72}的断裂强度较小,这验证了之前得

到不同二维富勒烯网络分子网络结合能的强弱排序,即网络结合能绝对值越大,结构越稳定,断裂强度就越大。

进一步地,探索了应变对能带带隙的调节作用,如图 9(b)所示,以计算得到的带隙值作为施加应变的函数来呈现。结果显示,随着应变的增加,所有二维富勒烯分子网络的带隙值均呈线性减小,这同样也符合二维材料的基本特征[50]。可以解释为,随着张力的增加,键被逐渐拉伸,从而增加了 HOMO 和 LUMO 轨道的分离程度,导致了带隙值的降低[51]。

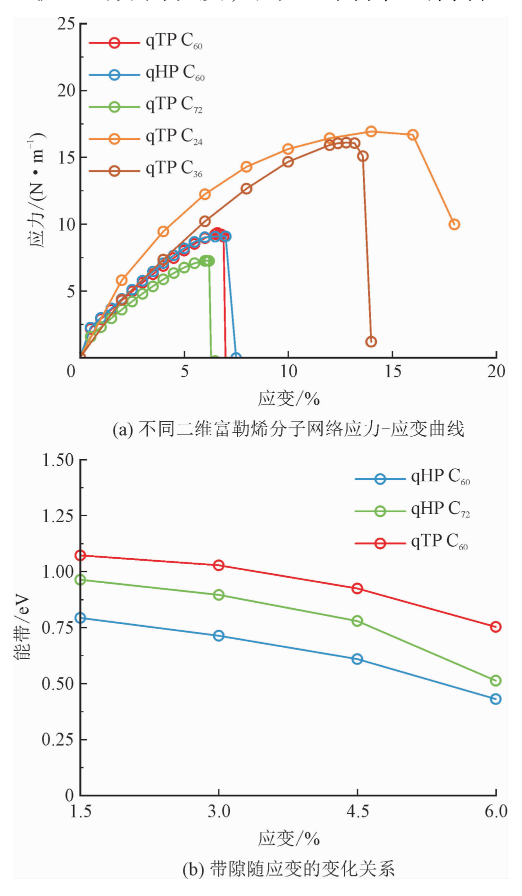


图 9 二维富勒烯分子网络结构单轴拉伸测试

Fig. 9 The results of two-dimensional fullerene molecular network structures under uniaxial tension

3 结 论

本研究探讨了不同尺寸二维富勒烯分子网络结构,并通过计算分析其网络结合能。特别关注了准四方相与准六方相的二维富勒烯分子网络结构,并发现其网络结合能大小关系为:$C_{24} < C_{36} < C_{20} < C_{72} < C_{60}$。通过与前期关于二维 C_{60}分子网络的研究成果以及较高温度下模拟结果进行对比分析,证实了所研究的二维非经典富勒烯分子网络结构稳定性。此外,采用电子局域函数和差分电荷密度的系统分析,深入研究了二维富勒烯分子网络结构的成键特性以及成键过程,辅助说明了二维富勒烯分子网络结构的稳定性。

通过密度泛函理论计算,展示了这些二维富勒烯分子网络结构多样的电子特性。其中,qHP C_{24}、qTP C_{20}显示出金属特性,qHP C_{72}是窄带隙半导体,qHP C_{36}具有半金属带结构,而 qTP C_{72}、qTP C_{60}、qHP C_{24}、qTP C_{36}、qTP C_{24}、qHP C_{24}属于宽带隙半导体。

最后,研究揭示了二维富勒烯分子网络结构的力学性能具有显著的脆性断裂特征。通过施加应变,这些结构的能带带隙会降低,拓宽了二维富勒烯分子作为半导体器件的潜在应用。二维富勒烯分子网络是二维材料家族的新成员,其丰富的物理特性,包括力学和电子性质,为未来的应用提供了坚实的基础。

致谢 作者岳圣瀛致谢国家青年人才基金项目(No. GYKP022),西安交通大学青年拔尖人才计划 A 类项目(No. LX6J024)的支持。感谢西安交通大学航天航空学院多尺度力学-医学交叉实验平台、西安交通大学复杂服役环境重大装备结构强度与寿命全国重点实验室的支持。感谢西安交通大学刘益伦教授见解性地讨论与指导。

参考文献:

[1] GEORGAKILAS V, PERMAN J A, TUCEK J, et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures[J]. Chemical reviews, 2015, 115(11): 4744-4822.

[2] SHI X R, GAO W W, LIU H S, et al. Sumanene monolayer of pure carbon: a two-dimensional Kagome-analogy lattice with desirable band gap, ultrahigh carrier mobility, and strong exciton binding energy[J]. Small, 2022, 18(40): 2203274.

[3] ZHU C W, SHOYAMA K, NIYAS M A, et al. Supramolecular substructure of C_{60}-embedded schwarzite[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(36): 16282-16286.

[4] MOKOLOKO L L, FORBES R P, COVILLE N J. The transformation of 0-D carbon dots into 1-, 2- and 3-D carbon allotropes: a minireview[J]. Nanomaterials, 2022, 12(15): 2515.

[5] MORTAZAVI B, SHOJAEI F, ZHUANG X. A novel two-dimensional C_{36} fullerene network: an isotropic, auxetic semiconductor with

low thermal conductivity and remarkable stiffness[J]. Materials today nano,2023,21:100280.

[6] SHEN G C,LI L X,TANG S,et al. Stability and elasticity of quasi-hexagonal fullerene monolayer from first-principles study[J]. Crystals,2023,13(2):224.

[7] AUGUSTINE T, ROY S, SAHAYA VIJAY J, et al. Topological study on degree based molecular descriptors of fullerene cages [J]. Molecular physics,2023,121(4):e2179858.

[8] SCHWERDTFEGER P, WIRZ L N, AVERY J. The topology of fullerenes[J]. Wires computational molecular science, 2015, 5 (1):96-145.

[9] PAN Y, LIU X J, ZHANG W, et al. Advances in photocatalysis based on fullerene C_{60} and its derivatives: properties, mechanism, synthesis, and applications[J]. Applied catalysis b: environmental,2020,265:118579.

[10] YAO S, YUAN X Z, JIANG L B, et al. Recent progress on fullerene-based materials: synthesis, properties, modifications, and photocatalytic applications[J]. Materials,2020,13(13):2924.

[11] NIMIBOFA A, NEWTON E A, CYPRAIN A Y, et al. Fullerenes: synthesis and applications [J]. Journal of materials science research,2018,7(3):22-36.

[12] 赵杨,黄琪,金波,等.富勒烯及其衍生物在含能材料领域的应用研究进展[J].火炸药学报,2022,45(6):770-784.
ZHAO Yang, HUANG Qi, JIN Bo, et al. Review on the application of fullerene and its derivatives in energetic materials[J]. Chinese journal of explosives & propellants,2022,45(6):770-784(in Chinese).

[13] GOKHALE M M, SOMANI R R. Fullerenes: chemistry and its applications[J]. Mini-reviews in organic chemistry, 2015, 12 (4): 355-366.

[14] THAKRAL S, MEHTA R M. Fullerenes: an introduction and overview of their biological properties[J]. Indian journal of pharmaceutical sciences,2006,68(1):13-19.

[15] LI J H, XING L D, WANG Z S, et al. Insight into the capacity fading of layered lithium-rich oxides and its suppression via a film-forming electrolyte additive [J]. RSC advances, 2018, 8 (45): 25794-25801.

[16] ARIVAZHAGAN V, XIE J S, HANG P J, et al. Interface engineering of C_{60}/fluorine doped tin oxide on the photovoltaic performance of perovskite solar cells using the physical vapor deposition technique[J]. Journal of physics d: applied physics, 2019, 52 (22): 225104.

[17] 华紫辉,吴波,王春儒.富勒烯在新型太阳能电池中的应用[J].复合材料学报,2022,39(5):1870-1889.
HUA Zihui, WU Bo, WANG Chunru. Application of fullerenes in new-generation solar cells[J]. Acta materiae compositae Sinica, 2022,39(5):1870-1889(in Chinese).

[18] MA D M, ZHONG J B, PENG R F, et al. Effective photoinduced charge separation and photocatalytic activity of hierarchical microsphere-like C_{60}/BiOCl[J]. Applied surface science, 2019, 465: 249-258.

[19] PANAGIOTOU G D, TZIRAKIS M D, VAKROS J, et al. Development of [60] fullerene supported on silica catalysts for the photo-oxidation of alkenes[J]. Applied catalysis a: general, 2010, 372 (1):16-25.

[20] SONG T, HUO J P, LIAO T, et al. Fullerene [C_{60}] modified $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Chemical engineering journal, 2016, 287:359-366.

[21] SEPAHVAND S, FARHADI S. Fullerene-modified magnetic silver phosphate ($Ag_3PO_4/Fe_3O_4/C_{60}$) nanocomposites: hydrothermal synthesis, characterization and study of photocatalytic, catalytic and antibacterial activities[J]. RSC advances, 2018, 8 (18): 10124-10140.

[22] DURBIN D J, ALLAN N L, MALARDIER-JUGROOT C. Molecular hydrogen storage in fullerenes — a dispersion-corrected density functional theory study[J]. International journal of hydrogen energy,2016,41(30):13116-13130.

[23] XU S H, ZHANG M Y, ZHAO Y Y, et al. Super-valence phenomenon of carbon atoms in C_{20} molecule[J]. Journal of molecular structure: theochem,2006,760(1/2/3):87-90.

[24] AN W, SHAO N, BULUSU S, et al. Ab initio calculation of carbon clusters. II. Relative stabilities of fullerene and nonfullerene C_{24} [J]. The journal of chemical physics,2008,128(8):084301.

[25] KAUR M, SAWHNEY R S, ENGLES D. Ab-initio molecular characterization of nonclassical fullerenes cluster using two probe approach[J]. Journal of materials research, 2017, 32 (2): 414-425.

[26] PISKOTI C, YARGER J, ZETTL A. C_{36}, a new carbon solid[J]. Nature,1998,393(6687):771-774.

[27] YUAN L F, YANG J L, DENG K, et al. A first-principles study on the structural and electronic properties of C_{36} molecules[J]. The journal of physical chemistry a,2000,104(28):6666-6671.

[28] MA J L, SONG D L, WU Y L, et al. C72: a novel low energy and direct band gap carbon phase[J]. Physics letters a, 2020, 384 (16):126325.

[29] HOU L X, CUI X P, GUAN B, et al. Synthesis of a monolayer fullerene network[J]. Nature,2022,606(7914):507-510.

[30] MEIRZADEH E, EVANS A M, REZAEE M, et al. A few-layer covalent network of fullerenes[J]. Nature,2023,613(7942):71-76.

[31] PENG B. Stability and strength of monolayer polymeric C_{60} [J]. Nano letters,2023,23(2):652-658.

[32] YING P H, DONG H K, LIANG T, et al. Atomistic insights into the mechanical anisotropy and fragility of monolayer fullerene networks using quantum mechanical calculations and machine-learning molecular dynamics simulations[J]. Extreme mechanics letters,2023,

58:101929.

[33] PENG B. Monolayer fullerene networks as photocatalysts for overall water splitting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022,144(43):19921-19931.

[34] YU L F,XU J Y,PENG B,et al. Anisotropic optical,mechanical, and thermoelectric properties of two-dimensional fullerene networks [J]. The journal of physical chemistry letters, 2022, 13 (50): 11622-11629.

[35] KRESSE G,FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *Ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical review b,1996,54(16):11169-11186.

[36] 熊志华,孙振辉,雷敏生. 基于密度泛函理论的第一性原理赝势法[J]. 江西科学,2005,23(1):1-4.
XIONG Zhihua,SUN Zhenhui,LEI Minsheng. First-principles with pseudopotentials method based on the density functional theory [J]. Jiangxi science,2005,23(1):1-4(in Chinese).

[37] 李震宇,贺伟,杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. 化学进展,2005,17(2):192-202.
LI Zhenyu, HE Wei, YANG Jinlong. Recent progress in density functional theory andits numerical methods[J]. Progress in chemistry,2005,17(2):192-202(in Chinese).

[38] ISHIGAKI Y,SHIMAJIRI T,TAKEDA T,et al. Longest C-C single bond among neutral hydrocarbons with a bond length beyond 1.8 Å [J]. Chem,2018,4(4):795-806.

[39] HICKS D,MEHL M J,ESTERS M,et al. The AFLOW library of crystallographic prototypes:part 3[J]. Computational materials science,2021,199(S):110450.

[40] STEINMANN S N,MO Y R,CORMINBOEUF C. How do electron localization functions describe π-electron delocalization? [J]. Physical chemistry chemical physics,2011,13(46):20584-20592.

[41] YUAN D W,PI H Q,JIANG Y,et al. Highly in-plane anisotropic optical properties of fullerene monolayers[J]. Science China physics,mechanics & astronomy,2023,66(4):247211.

[42] LOUBEYRE P,OCCELLI F,DUMAS P. Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen[J]. Nature,2020,577(7792):631-635.

[43] LI G W,FU C G,SHI W J,et al. Dirac nodal arc semimetal $PtSn_4$: an ideal platform for understanding surface properties and catalysis for hydrogen evolution[J]. Angewandte chemie international edition,2019,58(37):13107-13112.

[44] YANG Q,LI G W,MANNA K,et al. Topological engineering of pt-group-metal-based chiral crystals toward high-efficiency hydrogen evolution catalysts [J]. Advanced materials, 2020, 32 (14): 1908518.

[45] JIN H W,QIN L,ZHANG L,et al. Review of wide band-gap semiconductors technology[C]//2015 International Conference on Mechanical Engineering and Electrical Systems (ICMES 2015). Les Ulis,France:EDP Sciences,2016:01006.

[46] JI R,ZHANG Z B,HOFSTETTER Y J,et al. Perovskite phase heterojunction solar cells[J]. Nature energy, 2022, 7 (12): 1170-1179.

[47] SCHARBER M C, SARICIFTCI N S. Low band gap conjugated semiconducting polymers[J]. Advanced materials technologies, 2021,6(4):2000857.

[48] ZHAO S, ZHANG X B, NI Y, et al. Anisotropic mechanical response of a 2D covalently bound fullerene lattice[J]. Carbon, 2023,202(2):118-124.

[49] YIN H Q,QI H J,FAN F F,et al. Griffith criterion for brittle fracture in graphene[J]. Nano letters,2015,15(3):1918-1924.

[50] 刘凯龙,彭冬生. 拉伸应变对单层二硫化钼光电特性的影响[J]. 物理学报,2021,70(21):217101.
LIU Kailong,PENG Dongsheng. Effects of photoelectric properties of monolayer MoS_2 under tensile strain[J]. Acta Physica Sinica, 2021,70(21):217101(in Chinese).

[51] TROMER R M,JUNIOR L A R,GALVÃO D S. A DFT study of the electronic,optical,and mechanical properties of a recently synthesized monolayer fullerene network[J]. Chemical physics letters, 2022,804:139925.

(编辑　李坤璐)